

DE10035370**ANSWER 1 OF 2 CAPLUS**

ACCESSION NUMBER: 2001:207790 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 134:239319
 TITLE: Procedure for the hydroformylation of C2-4 olefins in a two-stage reaction system
 INVENTOR(S): Ahlers, Wolfgang; Zeller, Edgar; Walczuch, Karl-Heinz; Roeper, Michael
 PATENT ASSIGNEE(S): BASF AG, Germany
 SOURCE: Ger. Offen., 12 pp.
 CODEN: GWXXBX
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: German
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 10035370	A1	20010322	DE 2000-10035370	20000720

PRIORITY APPLN. INFO.: DE 1999-19934303 A1 19990721
 AB A procedure for the hydroformylation of C2-4 alkenes (e.g., propene) or of C2-4-olefin-contg. hydrocarbon mixts. in which by conversion with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a hydroformylation catalyst in a reaction system, which covers two reaction stages, is described. A process flow diagram is presented.

ANSWER 2 OF 2 WPIX

ACCESSION NUMBER: 2001-266851 [28] WPIX
 DOC. NO. CPI: C2001-080974 [28]
 TITLE: Hydroformylation of lower olefins by reaction with carbon monoxide and hydrogen comprises two reaction steps in which fresh reactants are fed to the second reactor and partially reacted
 DERWENT CLASS: E19
 INVENTOR: AHLERS W; ROEPER M; WALCZUCH K; ZELLER E
 PATENT ASSIGNEE: (BADI-C) BASF AG
 COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFO ABBR.:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
DE 10035370	A1	20010322	(200128)*	DE	11[1]	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 10035370	A1	DE 2000-10035370	20000720

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1999-19934303 19990721

AN 2001-266851 [28] WPIX

AB DE 10035370 A1 UPAB: 20050525

NOVELTY - Hydroformylation of 2-4C olefins by reaction with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a catalyst (I) comprises two reaction steps (R1) and (R2) whereby an olefin containing feed, carbon

STN Columbus

monoxide, hydrogen and a liquid stream from (R1) is fed into (R2) and partially reacted.

DETAILED DESCRIPTION - Hydroformylation of 2-4C olefins by reaction with carbon monoxide and hydrogen in the presence of a hydroformylation catalyst (I) comprises two reaction steps (R1) and (R2) whereby an olefin containing feed, carbon monoxide, hydrogen and a liquid stream from (R1) is fed into (R2) and partially reacted. A liquid feed is removed from (R2) and is separated into a catalyst containing fraction (F1), a product containing fraction (F2) and a non-reacted olefin fraction (F3); at least a portion of (F3) and optionally at least a fraction of (F1) as well as carbon monoxide and/or hydrogen are fed into R1 and reacted in the presence of a catalyst; and a liquid stream is removed from (R1) and fed to (R2).

USE - The process is useful for the hydroformylation of 2-4C olefins.

ADVANTAGE - The process has a high product and space-time yield with reduced high b.pt. byproduct formation.

DESCRIPTION OF DRAWINGS - The drawing shows a schematic diagram of the process (Drawing contains non-English language text.).

Reactor 1 (1)

Reactor 2 (2)

Evaporator (3,5)

Condenser (4)

High boiling/catalyst containing fraction (F1)

Product aldehyde/alcohol containing fraction (F2)

Recycled gas stream (F3)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 35 370 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 07 C 45/50

⑳ Aktenzeichen: 100 35 370.3
㉑ Anmeldetag: 20. 7. 2000
㉒ Offenlegungstag: 22. 3. 2001

DE 100 35 370 A 1

⑥ Innere Priorität:
199 34 303. 9 21. 07. 1999
⑦ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
⑧ Vertreter:
Reitstötter, Kinzebach & Partner, 81679 München

⑦ Erfinder:
Ahlers, Wolfgang, 67549 Worms, DE; Zeller, Edgar,
68163 Mannheim, DE; Walczuch, Karl-Heinz, 67098
Bad Dürkheim, DE; Röper, Michael, 67157
Wachenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ④ Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in einem zweistufigen Reaktionssystem
- ⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder von C₂-C₄-Olefin-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators in einem Reaktionssystem, das zwei Reaktionsstufen umfasst.

DE 100 35 370 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators in einem Reaktionssystem, das zwei Reaktionsstufen umfasst.

Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang oder sukzessive in einem getrennten Hydriereschritt mit Wasserstoff zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. Dabei führt z. B. die Hydroformylierung von Propen zu Butyraldehyd und n-Butanol, ein wichtiges Folgeprodukt ist z. B. 2-Ethylhexanol. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren ab. Als Katalysatoren werden dabei im Allgemeinen Verbindungen oder Komplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe, speziell Co-, Rh-, Ir-, Pd-, Pt- oder Ru-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die unmodifiziert oder z. B. mit N- oder P-haltigen Verbindungen modifiziert sein können.

Ein im Allgemeinen wichtiges Ziel großtechnischer Verfahren und somit auch der Hydroformylierung ist es, das notwendige Reaktorvolumen zu minimieren bzw. die Raum-Zeit-Ausbeute zu erhöhen, um Investitions- und Betriebskosten zu senken. Dabei soll jedoch möglichst der technische Aufwand bei der Produktaufarbeitung nicht oder nicht wesentlich erhöht werden.

Es ist bekannt, Reaktoren in Form einer Kaskade einzusetzen, um bei gegebenem Reaktionsraum einen höheren Umsatz als in einem Einzelreaktor gleichen Volumens zu erzielen. Dabei können im Allgemeinen sowohl Reaktoren mit gleicher als auch mit verschiedener Vermischungscharakteristik kaskadiert werden. Eine Übersicht bezüglich Reaktoren und reaktionstechnischer Optimierung findet sich z. B. in Baerns et al., Chemische Reaktionstechnik, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1987, Kapitel 10, S. 372-415. Weiterhin können auch mehrere, bereits kaskadierte oder anders geschaltete Reaktoren als Komponente in einer Reaktorkaskade eingesetzt werden. Ein charakteristisches Merkmal üblicher Reaktorkaskaden ist, dass gebildete Reaktionsprodukte im Allgemeinen im Reaktionsgemisch verbleiben, welches durch die Kaskade strömt. Somit ist die Edukteingangskonzentration im (n+1)-sten Reaktor der Kaskade geringer ist als die Edukteingangskonzentration im n-ten Reaktor der Kaskade. Werden die Reaktoren einer solchen Kaskade bei gleichen Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck und Verweilzeit betrieben, so ist bei einer Reaktionsordnung > 0 bezüglich Olefin die spezifische Produktleistung, d. h. beispielsweise bei einer Hydroformylierung, die umgesetzte Olefinmenge pro Zeiteinheit und Volumen des Reaktionsraumes, im (n+1)-ten Reaktor geringer ist als im n. Reaktor. Somit wird häufig der in der Reaktorkaskade zur Verfügung stehende Reaktionsraum nicht effektiv genutzt.

Wird bei der Hydroformylierung zur Erzielung eines möglichst hohen Olefinumsatzes der produktthaltige Reaktionsaustrag aus dem ersten Reaktor durch einen oder mehrere weitere(n) Reaktor(en) geführt und/oder werden die nachgeschalteten Reaktoren bei drastischeren Reaktionsbedingungen, z. B. höherem Druck und/oder höheren Temperaturen, betrieben als der erste Reaktor, so kommt es häufig zu unerwünschten Nebenreaktionen der bereits gebildeten Hydroformylierungsprodukte, wie z. B. Aldolkondensation, Acetalbildung, Tishchenkoreaktionen etc. Dies hat zum

einen häufig die Bildung hochsiedender Nebenprodukte zur Folge und führt im Allgemeinen zu einer Verringerung der Ausbeute.

Die hochsiedenden Nebenprodukte reichern sich bei thermischer Abtrennung des Katalysators von den Hydroformylierungsprodukten im Sumpf der Destillation an und müssen durch technisch aufwendige Maßnahmen aus dem katalysatorhaltigen Rücklaufstrom entfernt werden. Ohne diese Entfernung würde sich die Konzentration des aktiven Katalysators verringern bzw. die Menge des benötigten rückgeführten Katalysatorstroms erhöhen.

Die GB-A-1 387 657 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, wobei das eingesetzte Olefin in einer ersten Reaktionszone teilumgesetzt wird, Produkte und nichtumgesetztes Olefin als Gasstrom ausgeschleust werden, die Produkte abgetrennt und das nichtumgesetzte Olefin teilweise in den ersten Reaktor zurückgeführt und teilweise in einer zweiten Reaktionszone einer erneuten Hydroformylierung unterzogen wird. Eine Rückführung nichtumgesetzter Edukte aus der zweiten Reaktionszone unterbleibt.

Die US 3,518,319 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung unverzweigter Alkohole in einer zweistufigen Reaktorkaskade, wobei der gesamte Austrag des ersten Reaktors in den zweiten Reaktor eingespeist wird und ein Teil des aus dem Austrag des zweiten Reaktors isolierten Aldehyds in den ersten Reaktor zurückgeführt wird.

Die US 3,868,422 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren in einer Reaktorkaskade, bei der das Synthesegas im Gegenstrom geführt wird.

Die EP-A-0 805 138 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung in zwei Reaktionsstufen, wobei das olefinhaltige Abgas der ersten Reaktionsstufe in einer zweiten Reaktionsstufe bei höheren Drücken als in der ersten Stufe umgesetzt wird.

Die US 4,593,127 beschreibt ein zweistufiges Hydroformylierungsverfahren, bei dem jede Stufe mehrere Reaktoren umfassen kann und in jeder der beiden Stufen ein Gas- oder Flüssigkeitsstrom recycelt wird. Eine Rückführung von nichtumgesetztem Olefin oder wiedergewonnenem Katalysator aus der zweiten in die erste Stufe erfolgt nicht.

Die WO-A 94/29018 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren in einer Rohrreaktorkaskade, bei dem Synthesegas und/oder Olefin nicht nur in den ersten, sondern auch in den zweiten Reaktor eingespeist werden können. Eine Rückführung von nichtumgesetztem Olefin aus dem zweiten oder einem nachfolgenden Reaktor in den ersten Reaktor erfolgt dabei nicht.

Die DE-A-44 08 950 und die EP-A-0 695 734 beschreiben Hydroformylierungsverfahren, die eine Vorcarbonylierungsstufe, eine Hydroformylierungsstufe und zwei Extraktionsstufen umfassen. Dabei wird ein homogen im Reaktionsmedium gelöster Rhodium-Katalysator eingesetzt, der zur Wiedergewinnung aus dem Hydroformylierungsaustrag mit einer wässrigen Lösung eines Komplexbildners extrahiert und anschließend der Vorcarbonylierungsstufe zugeführt wird. Eine Zurückführung von nichtumgesetztem Olefin in die Vorcarbonylierungsstufe wird nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen zur Verfügung zu stellen. Dieses soll vorzugsweise den Reaktionsraum eines Reaktionssystems möglichst effektiv nutzen, d. h. einen guten Olefinumsatz bei einem möglichst geringen Reaktorgesamtvolumen bzw. eine gute Raum-Zeit-Ausbeute bei einem gegebenen Reaktorgesamtvolumen erlauben. Insbesondere soll das Reaktionssystem möglichst geringe Olefinverluste und/oder eine möglichst geringe Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten ermöglichen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Hydroformylierungsverfahren gelöst wird, bei dem man wenigstens ein Olefin mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Kohlenwasserstoffgemisch, das wenigstens ein Olefin mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthält, in die zweite Reaktionsstufe (R2) eines Reaktionssystems einspeist und bis zu einem Teilumsatz hydroformyliert, den Austrag aus dieser Reaktionsstufe auftrennt, das nichtumgesetzte Olefin in die erste Reaktionsstufe (R1) des Reaktionssystems einspeist, dort nochmals katalytisch hydroformyliert und den flüssigen Austrag aus der Reaktionsstufe R1 in die Reaktionsstufe R2 einspeist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators in einem Reaktionssystem, das zwei Reaktionsstufen R1 und R2 umfasst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- in die Reaktionsstufe R2 einen olefinhaltigen Zulauf, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und einen flüssigen Austrag aus der Stufe R1 einspeist und teilweise umsetzt,
- aus der Reaktionsstufe R2 einen flüssigen Austrag entnimmt und in einer Trennstufe in eine katalysatorhaltige Fraktion F1, eine produktartige Fraktion F2 und eine nichtumgesetzte Olefin enthaltende Fraktion F3 auftrennt,
- in die Reaktionsstufe R1 teilweise oder vollständig die Fraktion F3 und gegebenenfalls teilweise oder vollständig die Fraktion F1 sowie Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff einspeist und katalytisch umsetzt,
- aus der Reaktionsstufe R1 einen flüssigen Austrag entnimmt und in die Reaktionsstufe R2 einspeist.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Reaktionssystem weist 2 Reaktionsstufen R1 und R2 auf, die jeweils einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reaktoren umfassen können. Dabei können sowohl die Reaktoren jeder einzelnen Stufe als auch die verschiedenen Stufen der Kaskade bildenden Reaktoren jeweils gleiche oder verschiedene Vermischungscharakteristiken aufweisen. Die einzelnen Reaktoren der beiden Stufen können gewünschtenfalls durch Einbauten ein- oder mehrfach unterteilt sein. Bilden zwei oder mehrere Reaktoren eine einzelne Stufe des Reaktionssystems, so können diese untereinander beliebig verschaltet sein, z. B. parallel oder in Reihe. Geeignete Reaktorschaltungen jeder Stufe sind z. B. in Dialer, Löwe, Monographie aus Winnacker, Küchler, Chemische Technologie, Band 7, 3. Auflage 1975, Kapitel 4, beschrieben. Im einfachsten Fall wird eine Reaktionsstufe von einem einzelnen Reaktor gebildet. Dies ist eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Geeignete, gegebenenfalls druckfeste Reaktionsapparaturen für die Hydroformylierung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen die allgemein üblichen Reaktoren für Gas/Flüssig-Reaktionen, wie z. B. Rohrreaktoren, Rührkessel, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulen etc., die gegebenenfalls durch Einbauten nochmals unterteilt sein können.

Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Dabei können gewünschtenfalls in den zur Hydroformylierung eingesetzten Reaktoren der Kaskade gleiche oder verschiedene Molverhältnisse von CO zu H₂ eingestellt werden. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 1 : 25 bis 25 : 1, vorzugsweise 1 : 25 bis 1 : 1, insbesondere 1 : 20 bis 1 : 2.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt in den Reaktionsstufen R1 und R2 im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 190°C, insbesondere etwa 80 bis 190°C. Bevorzugt ist die Temperatur in der ersten Reaktionsstufe gleich hoch oder höher als in der zweiten Reaktionsstufe. Gewünschtenfalls kann in der ersten Reaktionsstufe jedoch auch eine niedrigere Temperatur als in der zweiten Reaktionsstufe eingestellt werden. Umfasst eine Reaktionsstufe mehr als einen Reaktor, so können diese ebenfalls gleiche oder verschiedene Temperaturen aufweisen. Die Reaktion wird in den Reaktionsstufen R1 und R2 in der Regel bei dem Druck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 600 bar, insbesondere 1 bis 400 bar. Der Reaktionsdruck kann in den zur Hydroformylierung eingesetzten Reaktoren in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators variiert werden. So erlauben die im Folgenden näher beschriebenen Hydroformylierungskatalysatoren zum Teil eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von 1 bis 100 bar, bevorzugt 1 bis 50 bar.

Die Frischeinspeisung des olefinhaltigen Zustroms erfolgt in die zweite Stufe R2 des Reaktionssystems, d. h. dem zur Einspeisung des Olefins eingesetzten Reaktor ist immer mindestens ein Hydroformylierungsreaktor aus der Stufe R1 vorgeschaltet. Dieser vorgeschalteten Reaktionsstufe R1 wird ein Austrag entnommen und ebenfalls in die zur Olefineinspeisung eingesetzte Stufe R2 eingespeist. Vorzugsweise liegt dieser Austrag bei seiner Entnahme aus der Stufe R1 im wesentlichen in flüssiger Form vor.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird aus der Reaktionsstufe R2 zusätzlich ein olefinhaltiger, gasförmiger Austrag entnommen und dieser in die Reaktionsstufe R1 eingespeist.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird aus der Reaktionsstufe R1 zusätzlich ein gasförmiger Austrag entnommen, der nicht der Hydroformylierung zugängliche Komponenten enthält. Bei diesen nicht hydroformylierbaren Komponenten handelt es sich im Allgemeinen um gesättigte Kohlenwasserstoffe, die z. B. mit dem olefinhaltigen Zustrom und/oder dem Synthesegas eingeführt oder die bei der Hydroformylierung gebildet werden. Der gasförmige Austrag kann weiterhin ggf. auch Wertstoffe, wie Synthesegas und/oder nichtumgesetztes Olefin enthalten. Nach Maßgabe des Dampfdrucks im Hydroformylierungsreaktor kann auch ein Anteil des bei der Hydroformylierungsreaktion gebildeten Aldehyds mitgeführt werden. Vorzugsweise werden die in dem gasförmigen Austrag enthaltenen Wertstoffe wenigstens teilweise isoliert. Bevorzugt wird der mitgeführte Aldehyd durch übliche Verfahrensmaßnahmen, z. B. Auskondensieren durch Abkühlen, von dem ausgetragenen Gasstrom abgetrennt. Isolierte Olefine und/oder Synthesegas können in das Reaktionssystem zurückgeführt werden. Der gasförmige Austrag aus der Reaktionsstufe R1 wird, gegebenenfalls nach einer Abtrennung von Wertstoffen, im Allgemeinen aus dem System ausgeleitet. Er kann z. B. verbrannt werden oder als Einsatzstoff für chemische Umsetzungen, z. B. im Steamcracker, dienen. Vorzugsweise wird die Menge des gasförmigen Austrags aus der Reaktionsstufe R1 so gewählt, dass eine Menge an nicht hydroformylierbaren Komponenten ausgetragen wird, die im wesentlichen der Summe an inerten Komponenten entspricht, die mit dem olefinhaltigen Zustrom und/oder mit dem Synthesegas eingeführt und die bei der Hydroformylierung gebildet werden.

Vorteilhafterweise ist der beim Austrag von nicht hydro-

formylierbaren Komponenten auftretende Olefinverlust bei dem erfindungsgemässen Verfahren im Allgemeinen geringer, als bei Hydroformylierungsverfahren nach dem Stand der Technik.

Das Reaktorvolumen und/oder die Verweilzeit der Reaktionsstufe R2 werden vorzugsweise so gewählt, dass im Allgemeinen mindestens etwa die Hälfte des frisch eingespeisten Olefins umgesetzt wird. Bevorzugt beträgt der auf die Olefinmenge des olefinhaltigen Zulaufs bezogene Umsatz in der Reaktionsstufe R2 somit mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-%.

Die Gesamtolefinmenge in der zur Olefineinspeisung eingesetzten Reaktionsstufe R2 setzt sich zusammen aus frisch eingespeister Olefinmenge und der mit dem Reaktionsausstrag der vorgeschalteten Reaktionsstufe R1 zugeführten Olefinmenge. Die Reaktionsstufe R2 weist somit einen hohen Olefinzustrom auf, so dass sich in dieser Stufe eine hohe spezifische Produktleistung (umgesetzte Olefinmenge pro Zeit- und Volumeneinheit) erzielen lässt.

Der flüssige Austrag der Reaktionsstufe R2 wird einer Trennstufe zur Gewinnung einer katalysatorhaltigen flüssigen Fraktion F1, einer produkthaltigen Fraktion F2 und einer nicht umgesetztes Olefin enthaltenden Fraktion F3 zugeführt.

Gewünschtenfalls können zusätzlich zu den Fraktionen F1 bis F3 noch eine oder mehrere weitere Fraktionen abgetrennt werden. Diese enthalten z. B. nichthydroformylierbare Komponenten, wie synthesesegashaltige Abgase, Inerte etc. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung dieser Komponenten jedoch, wie zuvor beschrieben, über einen gasförmigen Austrag der Reaktionsstufe R1.

Geeignete Vorrichtungen zur Ausbildung der Trennstufe sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Apparaturen. Dazu zählen z. B. Abscheider zur Abtrennung gasförmiger und/oder flüchtiger Stoffe von flüssigen, Trennvorrichtungen zur Abtrennung flüchtiger Verbindungen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Sprühkolonnen, die gewünschtenfalls mit rotierenden Einbauten ausgerüstet sein können, Füllkörpersäulen mit Schüttfüllungen oder Kolonneneinbauten, Rieselskolonnen, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, wischblattverdampfer, Sambay-Verdampfer etc. und Kombinationen davon. Dazu zählen weiterhin Vorrichtungen zur Trennung nicht mischbarer flüssiger Phasen, wie Dekanter und Phasentrenngefäße. Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt die Trennstufe wenigstens eine Pumpe und/oder einen Verdichter. Vorteilhafterweise kann somit die Trennstufe bei einem anderen Druck als die Reaktoren betrieben werden. Desweiteren können auch innerhalb der Trennstufe unterschiedliche Drücke eingesetzt werden.

Nach einer geeigneten Ausführungsform wird der Austrag der Reaktionsstufe R2 zunächst in einem Abscheider einer Gas/Flüssig-Trennung unterzogen. Vorzugsweise wird der Abscheider bei einem geringeren Druck als die Reaktionsstufe R2 betrieben. Der dabei gewonnene Gasstrom enthält im Allgemeinen nicht umgesetztes Kohlenmonoxid und Wasserstoff, nicht umgesetztes Olefin, einen Teil des gebildeten Aldehyds sowie gegebenenfalls zusätzlich Inertgase, wie Stickstoff, und/oder geringe Mengen der gesättigten, nicht der Hydroformylierung zugängigen Kohlenwasserstoffe.

Aus dem Gasstrom wird der mitgerissene Aldehyd durch übliche Verfahren, wie Auskondensieren durch Abkühlen abgetrennt. Gegebenenfalls kann der so erhaltene Aldehyd einer weiteren Aufarbeitung, wie z. B. Entgasen in einer Entgasungskolonne, unterzogen werden. Zusammen mit

dem gegebenenfalls aus der flüssigen Phase der Gas/Flüssig-Trennung gewonnenen Aldehyd bildet er die Fraktion F2.

Die vom Aldehyd im Wesentlichen befreiten gasförmigen Produkte der Gas/Flüssig-Trennung gehören, sofern sie nichtumgesetztes Olefin enthalten, zur Fraktion F3. Sie können, gegebenenfalls nach weiterer Auftrennung und/oder nach Beimischung von Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff, ganz oder teilweise in eine der beiden Hydroformylierungsreaktionsstufen R1 oder R2, oder in beide zurückgeführt werden. Gewünschtenfalls können die gasförmigen Produkte auch ganz oder teilweise ausgeschleust werden. Bevorzugt werden die gasförmigen Produkte der Gas/Flüssig-Trennung teilweise oder vollständig in R1 eingespeist.

Die nach Abtrennung der gasförmigen Produkte erhaltene flüssige Phase kann in einer der zuvor genannten Apparaturen oder in einer Kombination von mehreren dieser Apparaturen in Fraktionen F1 bis F3 aufgetrennt werden. Eine zur Durchführung dieser Trennung geeignete Kombination von Apparaturen umfasst z. B. mindestens eine Phasentrennvorrichtung, wie einen Verdampfer und einen Kondensator und/oder mindestens eine Destillationskolonne.

Vorzugsweise wird die Trennstufe so ausgelegt, dass die thermische Belastung der Hydroformylierungsprodukte möglichst gering ist, um unerwünschte Nebenreaktionen und insbesondere die Bildung hochsiedender Nebenprodukte zu vermeiden. Im Allgemeinen wird die katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1 nach einer Abtrennung durch Phasentrennung oder als Rückstand (Sumpf) einer Verdampfung und/oder einer Destillation erhalten. Die katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1 enthält u. U. inerte Lösungsmittel, wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole etc. Die Fraktion F1 kann auch hochsiedende Nebenprodukte als Lösungsmittel enthalten. Gegebenenfalls kann die Fraktion F1 auch einen kleineren Anteil an nicht abgetrennten Hydroformylierungsprodukten enthalten.

Die Auftrennung in die produkthaltige Fraktion F2 und die nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion F3 erfolgt bevorzugt durch fraktionierte Destillation unter Einsatz wenigstens einer der zuvor genannten Trennapparaturen. Geeignete Trennverfahren sind insbesondere Tieftemperaturdestillation oder Druckdestillation. Geeignet ist auch eine Auftrennung durch ein anderes der zuvor genannten Trennverfahren, z. B. durch Extraktion oder Auskondensieren nach Verdichtung. Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens können die nach Abtrennung der katalysatorhaltigen Fraktion F1 erhaltenen Gemische zur Auftrennung in die produkthaltige Fraktion F2 und die nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion F3 mit dem Gasstrom vereinigt werden, der bei der zuvor beschriebenen Gas/Flüssig-Trennung des Austrags der Reaktionsstufe R2 erhalten wurde.

Bei der Auftrennung der Fraktionen F2 und F3 wird eine möglichst gute Trennleistung bei möglichst geringer thermischer Belastung des bei der Hydroformylierung gebildeten Butyraldehydes und/oder Butariols angestrebt. Dabei ist ein geringer Anteil an Hydroformylierungsprodukten in der olefinhaltigen Fraktion F3, die in den Hydroformylierungsprozess zurückgeführt wird, im Allgemeinen unkritisch. Vorzugsweise enthält die bei der Auftrennung erhaltene produkthaltige Fraktion F2 höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1 Gew.-% nichtumgesetztes Olefin. Gegebenenfalls kann die Fraktion F2 auch einen Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen enthalten, die z. B. bei der u. U. als Nebenreaktion der Hydroformylierung auftretenden Olefinhydrierung entstehen können. Vorzugsweise enthält die olefinhaltige Fraktion F3 höchstens 40 Gew.-%, bevorzugt

höchstens 10 Gew.-% Hydroformylierungsprodukte. Auf diese Weise lässt sich die Trennstufe einfach und günstig auslegen, ohne größere Olefinmengen zu verlieren.

Die katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1 kann vor ihrer Rückführung in den Hydroformylierungsprozess einem oder mehreren Aufarbeitungsschritten unterzogen werden. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Aldehyd und/oder Alkohol in der rückgeführten Fraktion F1 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0 bis 30 Gew.-%. Da ein höherer Anteil an Aldehyd und/oder Alkohol in der rückgeführten Fraktion F1 unter Umständen zu einer erhöhten Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten führen kann, kann die Fraktion F1 vor ihrer Einspeisung in die Reaktionsstufe R1 gewünschtenfalls einem Reinigungsschritt zur Abtrennung der Hydroformylierungsprodukte, wie z. B. einer Destillation, unterzogen werden. Die dabei gewonnenen Produkte können mit dem Rest der Fraktion F2 vereinigt werden.

Die Fraktion F1 kann weiterhin einem Reinigungsschritt zur teilweisen oder vollständigen Entfernung hochsiedender Nebenprodukte unterzogen werden. Dies kann sowohl mit als auch unabhängig von der zuvor beschriebenen Abtrennung von Hydroformylierungsprodukten erfolgen. Zu diesem Zweck kann z. B. ein Teil oder die vollständige Fraktion F1 diskontinuierlich oder kontinuierlich aus dem Hydroformylierungsprozess ausgeschleust und aufgearbeitet werden. Vorzugsweise wird zur Vermeidung einer Anreicherung von Hochsiedern im Katalysatorkreislauf jeweils ein Teilstrom der Fraktion F1 diskontinuierlich oder kontinuierlich ausgeschleust und aufgearbeitet.

Ein geeignetes Verfahren zur Reinigung der Fraktion F1 ist z. B. die Membranfiltration. Dabei wird das Membranomaterial und/oder der eingesetzte Hydroformylierungskatalysator bzw. die eingesetzte Kombination aus Katalysator und Kokatalysator so gewählt, dass entweder die Katalysatorkomponente oder die Hochsiederkomponente die Membran vorzugsweise permeiert, so dass eine katalysatorreiche und eine katalysatorarme Fraktion resultiert. Die katalysatorreiche Fraktion F1 kann dann in den Hydroformylierungsprozess rückgeführt werden.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Reinigung der Fraktion F1 ist die destillative Abtrennung hochsiedender Nebenprodukte. Vorzugsweise erfolgt die destillative Abtrennung bei verringerten Drücken, z. B. im Bereich von etwa 0,001 bis 0,5 bar, insbesondere 0,001 bis 0,03 bar. Vorteilhafterweise lassen sich die hochsiedenden Nebenprodukte bei verringerten Drücken im Allgemeinen bei so niedrigen Temperaturen abtrennen, dass selbst temperaturempfindliche Katalysatoren im Allgemeinen nicht geschädigt werden. Geeignete Apparaturen zur Abtrennung hochsiedender Nebenprodukte sind die zuvor genannten Trennvorrichtungen, die einzeln oder in Kombinationen eingesetzt werden können. Eine geeignete Kombination von Apparaturen zur destillativen Abtrennung hochsiedender Nebenprodukte umfasst z. B. mindestens eine Phasentrennvorrichtung, wie einen Verdampfer und einen Kondensator und/oder eine Destillationskolonne.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Reinigung der katalysatorhaltigen Fraktion F1 ist die Isolierung des Katalysators, z. B. durch Ausfällung eines Katalysator/Kokatalysator-Komplexes, z. B. durch Änderung der Polarität der katalysatorhaltigen Fraktion F1 durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels. Der ausgefällte Katalysator kann nach üblichen Verfahren abgetrennt und gegebenenfalls nach weiterer Reinigung in den Hydroformylierungsprozess rückgeführt werden.

Die katalysatorhaltige Fraktion F1 wird, gegebenenfalls nach einer Aufarbeitung wie zuvor beschrieben, teilweise oder vollständig in die Reaktionsstufe R1 der Kaskade ein-

gespeist und somit in den Hydroformylierungsprozess zurückgeführt. Wenn die erste Reaktionsstufe mehr als einen Reaktor umfasst, so kann die Fraktion F1 sowohl vollständig in den ersten Reaktor dieser Stufe als auch teilweise in den ersten Reaktor und teilweise in weitere Reaktionen dieser Stufe eingespeist werden.

Vorzugsweise werden in die Reaktionsstufe R1 1 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 99 Gew.-% der katalysatorhaltigen Fraktion F1 eingespeist.

Nach einer geeigneten Ausführungsform wird die katalysatorhaltige Fraktion F1 nur teilweise in die Reaktionsstufe R1 eingespeist. Somit kann eine unter Umständen unerwünschte Katalysatorakkumulation in der ersten Reaktionsstufe vermieden werden. Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform wird ein Teil der katalysatorhaltigen Fraktion F1 in die Reaktionsstufe R2 eingespeist.

Die produkthaltige Fraktion F2 kann gewünschtenfalls einer weiteren Aufarbeitung nach bekannten Verfahren zugeführt werden. Dazu gehört z. B. die zuvor genannte Entgasung des rohen Aldehyds in einer Entgasungskolonne. Der nach dem erfindungsgemässen Verfahren gewonnene Aldehyd kann auch einer Weiterverarbeitung nach üblichen Verfahren, wie der Hydrierung zu den isomeren Alkoholen, der Oxidation zu Carbonsäuren, der Aldolkondensation etc. zugeführt werden. Dazu zählt z. B. die Aldolkondensation von Butyraldehyd zur Gewinnung von 2-Ethylhexanol.

Die nach der Auftrennung des Austrages aus der Reaktionsstufe R2 in der Trennstufe erhaltene Olefinfraktion F3 enthält im Allgemeinen auch den Anteil des in der Reaktionsstufe R2 nicht umgesetzten Olefins, soweit dieser nicht bereits als gasförmiger Austrag der Reaktionsstufe R2 in die Reaktionsstufe R1 eingespeist wurde. Durch Einspeisung der Fraktion F3 sowie vorzugsweise zusätzlich eines gasförmigen, olefinhaltigen Austrags aus der Reaktionsstufe R2 in die erste Reaktionsstufe durchläuft dieser Olefinanteil die komplette Reaktorkaskade, einschließlich der zur Einspeisung des Frischolefins eingesetzten Reaktionsstufe R2. Dies ist vorteilhaft, da somit im Wesentlichen kein in der Reaktionsstufe R2 gebildeter Aldehyd in die Reaktionsstufe R1 eingespeist wird. Da dieser Anteil des Aldehyds nicht die komplette Kaskade durchläuft, wie bei nach dem Stand der Technik üblichen Hydroformylierungsverfahren, werden Nebenreaktionen, wie z. B. Aldolkondensation und Tischschenkoreaktion, vermieden. Somit ist der nach dem erfindungsgemässen Verfahren gebildete Anteil an hochsiedenden Nebenprodukten im Allgemeinen geringer als bei Einsatz einer konventionellen Reaktorkaskade gemäß dem Stand der Technik. Desweiteren wirkt sich ein geringerer Anteil an Hochsiedern und/oder an Aldehyd auch im Allgemeinen vorteilhaft auf die Volumen Anforderungen an die Reaktionsstufe R1 aus. Bevorzugt beträgt das Reaktionsvolumen der Reaktionsstufe R1 höchstens 100%, bevorzugt höchstens 80%, des Reaktionsvolumens der Reaktionsstufe R2. Vorzugsweise ermöglicht ein geringerer Anteil an Aldehyd auch im Allgemeinen einen höheren Katalysatorgehalt in der Reaktionsstufe R1. Somit ist es im Allgemeinen auch nicht erforderlich, die erste Reaktionsstufe bei drastischeren Reaktionsbedingungen, z. B. bei höheren Temperaturen, zu betreiben, als die zweite Reaktionsstufe.

Vorteilhafterweise erfordert das erfindungsgemässe Verfahren auch für die Reaktionsstufe R2 im Allgemeinen weniger drastische Reaktionsbedingungen, als Verfahren nach dem Stand der Technik unter Einsatz einer herkömmlichen Reaktorkaskade. So weist bei einer herkömmlichen Reaktorkaskade der zweite Reaktor eine geringere Olefinkonzentration, eine geringere Katalysatorkonzentration und einen höheren Aldehydgehalt auf, als der erste Reaktor. Um unter

diesen Bedingungen noch befriedigende Umsätze zu erzielen muß bei der herkömmlichen Kaskade die zweite Reaktionsstufe bei drastischeren Bedingungen, im Allgemeinen bei höheren Temperaturen, betrieben werden, als die erste Reaktionsstufe. Nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann bedingt durch die hohe Olefinkonzentration in der Reaktionsstufe R2 im Allgemeinen auf eine erhöhte Temperatur verzichtet werden. Vorteilhafterweise ist in dem erfindungsgemässen Verfahren die Katalysatorstandzeit im Allgemeinen höher als bei herkömmlichen Verfahren. Vorteilhafterweise ist in dem erfindungsgemässen Verfahren die Nebenproduktbildung geringer als bei herkömmlichen Verfahren.

Vorzugsweise beträgt der gewichtsmässig auf den Olefingehalt bezogene Katalysatorgehalt in der Reaktionsstufe R1 etwa das 1- bis 10fache, bevorzugt das 4- bis 5fache, des Gehalts in der Reaktionsstufe R2.

Die Reaktionsbedingungen, wie z. B. die Verweilzeit, die Temperatur und der Druck, können in den einzelnen Stufen und Reaktoren der Kaskade gleich oder unterschiedlich sein.

Gewünschtenfalls kann einer oder mehrere der Parameter der Reaktionsstufe R1, die ausgewählt sind unter Katalysatorkonzentration, Verweilzeit und Druck, höhere Werte aufweisen als der/die entsprechende(n) Parameter in der Reaktionsstufe R2.

Weist wenigstens eine der beiden Stufen R1 und/oder R2 der Reaktorkaskade mehr als einen Reaktor auf, so können die Reaktionsbedingungen in den Reaktoren der Stufe gleich oder verschieden sein. Dabei kann z. B. ein einzelner, mehrere oder alle der zuvor genannten Reaktionsparameter einen Gradienten vom Wert des ersten Reaktors zum Wert des x-ten Reaktors einer Stufe ausbilden.

Vorzugsweise liegt das Verhältnis von Masse des Hydroformylierungskatalysators pro Masse Reaktorfüllung von Reaktionsstufe R2 zu Reaktionsstufe R1, d. h. der Quotient

$$\left(\frac{M_{\text{Kat}} \text{ in R2} / M_{\text{Füllung}} \text{ in R2}}{M_{\text{Kat}} \text{ in R1} / M_{\text{Füllung}} \text{ in R1}} \right),$$

in einem Bereich von etwa 1 : 1 bis 1 : 10.

Vorzugsweise beträgt die Verweilzeit in der Reaktionsstufe R2 das 0,2- bis 10-fache, insbesondere das 1- bis 5-fache, der Verweilzeit in der Reaktionsstufe R1.

Vorzugsweise ist der Druck in der Reaktionsstufe R2 gleich hoch oder höher als der Druck in der Reaktionsstufe R1. Insbesondere ist der Druck in der Reaktionsstufe R2 um 0 bis 300 bar, bevorzugt 0,1 bis 10 bar, höher als der Druck in der Reaktionsstufe R1.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemässen Hydroformylierungsverfahren eine zweistufige Reaktorkaskade eingesetzt.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens ist in Fig. 1 dargestellt und wird im Folgenden erläutert. Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemässen Verfahrens unter Verwendung von zwei Reaktoren. An sich selbstverständliche Anlagendetails, die zur Veranschaulichung des erfindungsgemässen Verfahrens nicht erforderlich sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in die Figur aufgenommen. Die in der Figur dargestellte Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens umfasst eine zweistufige Hydroformylierung und eine Trennstufe aus zwei Verdampfern. Anstelle dieser Apparaturen der Trennstufe können auch andere der zuvor erwähnten Apparaturen eingesetzt werden.

Gemäß der Fig. 1 wird in den Reaktor 2 ein olefinhaltiger Zustrom, enthaltend das zu hydroformylierende Olefin oder Olefingemisch, sowie Kohlenmonoxid, Wasserstoff und der flüssige Austrag aus dem Reaktor 1 eingespeist und dort bis

zu einem Teilumsatz hydroformyliert. Der gasförmige Austrag aus dem Reaktor 2 wird in den Reaktor 1 eingespeist. Der flüssige Austrag aus dem Reaktor 2 wird in eine Trennstufe, umfassend zwei Verdampfer 3 und 5 und einen Kondensator 4 geführt. Der in dem Verdampfer 3 abgetrennte Gasstrom, der im Wesentlichen nichtumgesetztes Olefin und Produktaldehyd aufweist wird in den Kondensator 4 geführt. Der flüssige Austrag aus dem Verdampfer 3 wird in dem Verdampfer 5 in eine katalysatorhaltige flüssige Fraktion F1 und eine weitere gasförmige Fraktion aufgetrennt. Die katalysatorhaltige Fraktion F1 wird, gegebenenfalls nach Abtrennung und Ausschleusung eines Teils der enthaltenen hochsiedenden Nebenprodukte, in den Reaktor 1 sowie gegebenenfalls zum Teil in den Reaktor 2 eingespeist. Die gasförmige Fraktion F2 wird mit dem gasförmigen Austrag aus dem Verdampfer 3 vereinigt und ebenfalls in den Kondensator 4 eingespeist. Im Kondensator 4 wird zum einen eine produktthaltige Fraktion F2 isoliert. Diese wird, gegebenenfalls zur sofortigen Weiterverarbeitung, aus dem Hydroformylierungsprozess ausgeschleust. Nach dem Abtrennen dieser produktthaltigen Fraktion F2 resultiert eine nichtumgesetztes Olefin enthaltende Fraktion F3, die in den Reaktor 1 eingespeist wird. Der flüssige Austrag aus dem Reaktor 1 wird vollständig in den Reaktor 2 eingespeist. Auf gleichem Wege kann auch die Erstbefüllung der Reaktoren mit Katalysator erfolgen. Der gasförmige Austrag aus dem Reaktor 1, der im Wesentlichen nicht der Hydroformylierung zugängliche Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls weitere Inerte aufweist, wird aus dem Prozess ausgeschleust und, gegebenenfalls nach einer Aufarbeitung zur Rückgewinnung von Wertstoffen, einer Verbrennung zugeführt.

In dem erfindungsgemässen Hydroformylierungsverfahren können im Wesentlichen reine Olefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und Kohlenwasserstoffgemische eingesetzt werden, die Olefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen enthalten. Bevorzugt werden Olefine eingesetzt, die ausgewählt sind unter Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, 2-Methylpropen und Gemischen davon.

Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete C₂-C₄-Olefin-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. Bevorzugte Ethen-haltige Kohlenwasserstoffgemische werden z. B. als Crackgas bei der Erdölaufarbeitung durch Pyrolyse; z. B. beim Steamcracken von Petroleumkoks, erhalten. Bevorzugte Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische (C₄-Schnitte) werden z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha erhalten. Vorzugsweise wird ein C₄-Schnitt eingesetzt, der mindestens 40 Vol.-% Butadien aufweist. Im Wesentlichen reines Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden. Besonders bevorzugt wird zur Hydroformylierung ein C₄-Olefin-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Butadiengehalt von mindestens 90 Vol.-% eingesetzt.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemässen Hydroformylierungsverfahren ein propenhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt. Geeignete propenhaltige Kohlenwasserstoffgemische (C₃-Schnitte) werden z. B. beim Cracken von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf (Steamcracken) erhalten. Sie fallen z. B. als Nebenprodukt der Ethenherstellung bei der Depropanierung des Crackgases an. Diese C₃-Schnitte enthalten neben Propen im Allgemeinen Propan, Propadien und/oder Propin. Zur Entfernung des Propadiens und Propins können sie vor ihrem Einsatz zur Hydroformylierung einer Selektivhydrierung unterzogen werden. Geeignete Hydrierverfahren und Katalysatoren zur Selektivhydrierung von 1,2-Dienen und Alkinen neben Monoolefinen sind dem Fachmann bekannt und umfassen übli-

che homogene und heterogene Hydrierkatalysatorsysteme. Bevorzugte Katalysatoren sind z. B. die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben. Gewünschtenfalls können die C₃-Schnitte einer Reinigung unterzogen werden, z. B. um Inerte und/oder bei der Selektivhydrierung gebildete Oligomere vor dem Einsatz zur Hydroformylierung abzutrennen. Ein bevorzugtes Reinigungsverfahren ist z. B. die destillative Aufarbeitung in einem sogenannten C₃-Stripper. Als Produkt dieser Reinigung wird eine Propenfraktion erhalten, die im Allgemeinen dem Reinheitsgrad "chemical-grade propene" entspricht. "Chemical-grade propene" enthält im Allgemeinen noch etwa 3 bis 10 Gew.-% Propan. Gewünschtenfalls kann dieses "chemical-grade propene" einer weiteren Reinigung zur Verringerung des Propangehalts unterzogen werden. Dabei wird eine Propenfraktion erhalten, die im Allgemeinen dem Reinheitsgrad "polymergrade propene" entspricht und einen Propengehalt von etwa 99,5 Gew.-% aufweist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete propenhaltige Kohlenwasserstoffgemische werden auch bei der Erdölveredlung durch "fluid-catalytic cracking" (FCC) oder durch Propandehydrierung in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren erhalten. Sie können vor ihrem Einsatz zur Hydroformylierung gewünschtenfalls einer Reinigung, wie zuvor beschrieben, unterzogen werden.

Vorzugsweise wird zur Hydroformylierung in dem erfindungsgemäßen Verfahren im Wesentlichen reines Propen eingesetzt. Der Propengehalt eines derartigen Gemisches beträgt vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, insbesondere mindestens 92 Gew.-%. Vorzugsweise wird "chemical-grade propene" oder "polymer-grade propene" eingesetzt. Vorzugsweise eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auch zur Hydroformylierung von propenhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen niedrigerer Reinheit. Diese sind vorteilhafterweise deutlich preiswerter zugänglich als die zuvor genannten reinen Propene.

Geeignete Hydroformylierungskatalysatoren sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Übergangsmetallverbindungen und -komplexe, die sowohl mit als auch ohne Kokatalysatoren eingesetzt werden können. Bevorzugt handelt es sich bei dem Übergangsmetall um ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und insbesondere um Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Os oder Ir, speziell um Rh, Co, Ir oder Ru.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für das jeweilige Katalysatormetall, L für gegebenenfalls anwesende modifizierende Liganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindungsstärke des Liganden L, stehen. Dazu zählen z. B. Rhodiumkatalysatoren, die unter den Reaktionsbedingungen in Rhodiumcarbonyl, sogenanntes "nacktes Rhodium" $[RhH(CO)_4]$, und Cobaltkatalysatoren, die unter den Reaktionsbedingungen in $[HCo(CO)_4]$ überführt werden können.

Geeignete Katalysatoren oder Katalysator-Vorstufen sind in der Regel Salze oder Komplexverbindungen der zuvor genannten Übergangsmetalle. Geeignete Salze sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Arylcarbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen sind beispielsweise die Carbonylverbindungen der genannten Metalle sowie Komplexe, deren Liganden ausgewählt sind unter Aminen, Arylphosphinen, Alkylphosphinen, Arylalkylphosphinen, Olefinen, Dienen etc.

und Mischungen davon. Geeignet sind auch Katalysatorsysteme, die in situ aus den obengenannten Salzen oder Verbindungen und den genannten Liganden hergestellt werden.

Geeignete Rhodiumkatalysatoren bzw. -katalysatorvorstufen sind Rhodium(II)- und Rhodium(III)salze wie Rhodium(III)chlorid, Rhodium(III)nitrat, Rhodium(III)sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat (Rhodiumalaun), Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)carboxylat, vorzugsweise Rhodium(II)- und Rhodium(III)acetat, Rhodium(III)ethylhexanoat, Rhodium(III)oxid, Salze der Rhodium(III)säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III).

Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe der allgemeinen Formel $RhX_mL^1L^2(L^3)_n$, worin X für Halogenid, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, Alkyl- oder Arylcarboxylat, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonat, insbesondere Phenylsulfonat und Toluolsulfonat, Hydrid oder das Diphenyltriazin-Anion, L¹, L², L³ unabhängig voneinander für CO, Olefine, Cycloolefine, vorzugsweise Cyclooctadien (COD), Dibenzophosphol, Benzonitril, PR₃ oder R₂P-A-PR₂, m für 1 oder 3 und n für 0, 1 oder 2 stehen. Unter R (die Reste R können gleich oder verschieden sein) sind Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste zu verstehen, vorzugsweise Phenyl, p-Tolyl, m-Tolyl, p-Ethylphenyl, p-Cumyl, p-t-Butylphenyl, p-C₁-C₄-Alkoxyphenyl, vorzugsweise p-Anisyl, Xylol, Mesityl, p-Hydroxyphenyl, das gegebenenfalls auch ethoxyliert vorliegen kann, Isopropyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. A steht für 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen. Bevorzugt stehen L¹, L² oder L³ unabhängig voneinander für CO, COD, P(Phenyl)₃, P(i-Propyl)₃, P(Anisyl)₃, P(OC₂H₅)₃, P(Cyclohexyl)₃, Dibenzophosphol oder Benzonitril. X steht bevorzugt für Hydrid, Chlorid, Bromid, Acetat, Tosylat, Acetylacetonat oder das Diphenyltriazin-Anion, insbesondere für Hydrid, Chlorid oder Acetat.

Besonders bevorzugte Rhodiumkomplexe sind Rhodium/Triphenylphosphinkomplexe, beispielsweise $RhCl(PPh_3)_3$, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, $RhH(CO)(PPh_3)_3$ und $RhH(PPh_3)_4$. Für das erfindungsgemäße Verfahren können auch die Rhodiumcarbonylverbindungen wie Tetra- und Hexarhodiumdodecacarbonyl eingesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich ebenfalls Rutheniumsalze oder Verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen der allgemeinen Formel $RuX^1X^2L^1L^2(L^3)_n$, worin L¹, L², L³ und n die oben angegebenen Bedeutungen und X¹, X² die für X (siehe oben) angegebenen Bedeutungen besitzen, z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR₃ ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctadecacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten Verbindungen des Cobalts, Rhodiums und Rutheniums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Palladiumverbindungen sind beispielsweise Palladiumhydrid, Palladiumchlorid, Palladiumiodid, Palladiumnitrat, Palladiumcyanid, Palladiumacetat, Palladiumsulfat, Palladiumoxid, $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$, Na_2PdCl_4 , Li_2PdCl_4 etc. Geeignete Platinverbindungen sind beispielsweise Platin(IV)-Verbindungen, wie die Salze der Hexachloroplatinsäure mit Alkalimetallen oder Ammoniumionen, Platin(IV)oxid oder Salze der Platin(IV)säure. Weiterhin eignen sich Platin(II)iodid und die daraus durch Umsetzung mit Olefinen erhaltenen Komplexe wie beispielsweise die Alkalisalze des Trichlormonoethylenplatin. Bei Verwendung von Platinkatalysatoren empfiehlt sich die Anwesenheit eines Zinn(II)salzes wie beispielsweise Zinn(II)chlorid.

Vorzugsweise werden als Katalysatoren Verbindungen bzw. Komplexe dieser Übergangsmetalle eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit stickstoff- oder phosphorhaltigen Liganden modifiziert sein können.

Geeignete Hydroformylierungskatalysatoren werden z. B. in Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), S. 17-85, beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Geeignete Hydroformylierungskatalysatoren sind weiterhin die in der DE-A-196 21 967 beschriebenen Katalysatoren, die als Liganden offenkettige oder cyclische Phosphorverbindungen, vorzugsweise cyclische Phosphaalkene und Phosphaaromaten, wie Phosphabenzol, aufweisen. Auf dieses Dokument wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

Vorzugsweise wird als Kokatalysator wenigstens ein ein-, zwei- oder mehrzähliger Ligand eingesetzt. Bevorzugt sind Liganden, die wenigstens ein dreiwertiges Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems, vorzugsweise Stickstoff oder Phosphor, enthalten. Dazu zählen die üblichen, dem Fachmann bekannten ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphit-, Phosphonit-, Phosphinit- und Phosphinliganden, wie sie z. B. in Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), S. 17-85, und in WO-A 95/30680 (Phosphine) und US-A-5,312,996 (Phosphite) beschrieben sind.

Dazu zählen weiterhin Katalysatoren, bei denen wenigstens ein ein- oder mehrzähliges, aliphatisches oder aromatisches Amin oder ein Polyamin als Kokatalysator eingesetzt wird. Diese Amine oder Polyamine können gewünschtenfalls mit höheren Carbonsäuren derivatisiert, alkoxyliert, alkyliert oder in anderer Weise modifiziert sein. Bevorzugt werden die in der deutschen Patentanmeldung P 198 01 437.2 beschriebenen Polyethylenimine eingesetzt, bei denen zumindest ein Teil der Iminstickstoffe durch Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und/oder Alkylcarbonylreste mit bis zu 30 C-Atomen oder Hydroxy(poly)oxyalkylenreste mit bis zu 500 Alkylenoxideinheiten substituiert sind.

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Komplexverbindung als Hydroformylierungskatalysator eingesetzt, aus der bei der destillativen Auftrennung des Hydroformylierungsaustrages in der Trennstufe im Wesentlichen kein Ligand in die Destillatphase übergeht, d. h. der Dampfdruck der Liganden ist im Allgemeinen wesentlich geringer als der Dampfdruck der Hydroformylierungsprodukte.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gewünschtenfalls mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kann bevorzugt ein Teil der bei der Hydroformylierungsreaktion gebildeten Aldehyde sowie deren höhersiedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation, eingesetzt werden. Gewünschtenfalls kann auch ein auf das jeweils eingesetzte Katalysator/Kokatalysator-System abgestimmtes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch eingesetzt werden. So

können z. B. bei ausreichend hydrophilisierten Liganden Wasser und Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol etc. eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind weiterhin Ketone, wie Aceton und Methylethylketon, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Benzol, Toluol, Xylol etc.

Vorteilhafterweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Hydroformylierung von Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit einer möglichst effektiven Nutzung des in einer Reaktionskaskade zur Verfügung stehenden Reaktionsraumes. Durch die erfindungsgemäß eingesetzte Reaktionsführung in "inverser Kaskade" mit Einspeisung der zu hydroformylierenden Olefine in die zweite Reaktionsstufe der Kaskade und die daran anschließende Trennstufe mit einer Rückführung nur der nichthydroformylierten Olefine in die erste Stufe der Kaskade ermöglicht im Allgemeinen, die Verweilzeit und die thermische Belastung der gebildeten Hydroformylierungsprodukte, d. h. der gebildeten Aldehyde und/oder Alkohole, möglichst gering zu halten. Somit gelingt es im Allgemeinen, die Bildung unerwünschter, hochsiedender Nebenprodukte bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zu minimieren. Vorteilhafterweise führt das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren mit inverser Kaskade gegenüber einer unter gleichen Bedingungen betriebenen herkömmlichen Kaskade zu einer höheren Katalysatorkonzentration. Bei gleicher Raum-Zeit-Ausbeute kann somit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein höherer Umsatz erzielt werden. Somit sind die Olefinverluste bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen geringer, als bei Verfahren nach dem Stand der Technik.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Verglichen werden zwei zweistufige Reaktorkaskaden mit Rückführung des Katalysators und des nichtumgesetzten Olefins.

Der Zulaufstrom an Frischolefin betrug in beiden Fällen 700 g/h.

Sowohl im erfindungsgemäßen Beispiel, als auch im Vergleichsbeispiel sind die Zusammensetzung des Frischolefins, des Synthesegases sowie die Katalysatormengen, der Katalysatormassenstrom und die Rhodiumkonzentration des Katalysatorstroms aus der destillativen Aufarbeitung gleich.

Zur Hydroformylierung wurde ein kontinuierlich betriebenes Reaktionssystem aus zwei Rührreaktoren eingesetzt. Beide eingesetzten Reaktoren R1 und R2 hatten ein Volumen von 2 l und wurden bei einer Temperatur von 95°C und einem Druck von 20 bar betrieben. Als Olefin wurde "polymer-grade" Propen mit einem Propengehalt von 99,6% und einem Propengehalt von 0,4% eingesetzt. Als Synthesegas wurde eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff im molaren Mischungsverhältnis 1 : 1 eingesetzt. Als Katalysator wurde Rhodiumdicarbonylacetonylacetonat mit Triphenylphosphin (TPP) in einer von einem C₄-Aldehyd abgeleitete Hochsiederlösung eingesetzt.

Von dem in die destillative Aufarbeitung geleiteten flüssigen Reaktionsaustrag aus dem Reaktor R2 wurde zuerst durch Entspannung und anschließende Verdampfung durch Erhitzen ein Propen und Butyraldehyd enthaltendes gasförmiges Gemisch abgetrennt. Der flüssige Rückstand des Verdampfers enthielt den Katalysator und wurde zurück in den Reaktor R1 geleitet. Ein kleiner Teil der katalysatorhaltigen Fraktion wurde ausgeschleust, um im Reaktorsystem gebildete Hochsieder aus dem Kreislauf zu entfernen. Der in den

Reaktor R1 zurückgeführte Katalysatorstrom betrug ca. 2700 g/h. Das aus dem Reaktorausstrag erhaltene gasförmige Gemisch wurde durch Verdichtung und Kondensation in eine flüssige, Butyraldehyd enthaltende Fraktion und eine gasförmige, Propen enthaltende Fraktion aufgetrennt. Die Propen-haltige Fraktion wurde in der Reaktor R1 eingespeist. Aus der Butyraldehyd-haltigen Fraktion wurden in einer Entgasungskolonne Propenreste entfernt, bevor sie als Produktstrom entnommen wurde.

Beispiel 1

Im erfindungsgemäßen Beispiel 1 erfolgte die Einspeisung des Propens in den zweiten Reaktor R2 der Kaskade, das Olefin wurde hier zunächst mit Synthesegas umgesetzt. Der flüssige Austrag aus dem Reaktor 2 wurde destillativ, wie zuvor beschrieben, in eine den Katalysator, eine das Hydroformylierungsprodukt und eine das nicht umgesetzte Propen enthaltende Fraktion aufgetrennt. Die den Katalysator und die das nichtumgesetzte Olefin enthaltenden Fraktionen wurden in der ersten Reaktor R1 zurückgeführt. Der gasförmige Austrag aus dem zweiten Reaktor R2 wurde ebenfalls in den ersten Reaktor der Kaskade eingespeist. Das nichtumgesetzte Olefin aus der destillativen Abtrennung wurde zusammen mit dem im gasförmigen Reaktorausstrag des zweiten Reaktors R2 enthaltenen Olefin im ersten Reaktor R1 mit Synthesegas umgesetzt. Der flüssige Reaktionsaustrag aus dem Reaktor R1 wurde in den zweiten Reaktor der Kaskade geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag aus dem ersten Reaktor wurde aus dem System geführt, um inerte nicht der Hydroformylierung zugängliche Komponenten aus dem Kreislauf zu entfernen.

Eine Bestimmung der Katalysatorkonzentration (bezogen auf Rhodium und Triphenylphosphin) in den Reaktoren ergab für den Reaktor R1 13,8 Gew.-% und für den Reaktor R2 10,4 Gew.-%.

Eine Bestimmung der Aldehydkonzentration in den Reaktoren ergab für den Reaktor R1 27,6 Gew.-% und für den Reaktor R2 40,9 Gew.-%.

Die Propenverluste durch die Ausschleusung von inerten Komponenten betrug 9,5 g/h.

Die ausgeschleuste Hochsiedermenge betrug 6,8 g/h.

Vergleichsbeispiel

Im nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispiel würde das Frischolefin in den ersten Reaktor eingeleitet und dort mit Synthesegas umgesetzt. Der gasförmige und der flüssige Austrag aus dem Reaktor 1 wurden anschließend ohne weitere Aufarbeitung direkt in den zweiten Reaktor der Kaskade geleitet und hier ebenfalls mit Synthesegas umgesetzt. Der flüssige Reaktionsaustrag aus dem zweiten Reaktor wurde nach Abtrennung des gasförmigen Reaktorausstrags destillativ in eine den Katalysator, eine das Hydroformylierungsprodukt und eine das nichtumgesetzte Olefin enthaltende Fraktion aufgetrennt. Die den Katalysator und die das nichtumgesetzte Olefin enthaltenden Fraktionen wurden in den ersten Reaktor R1 zurückgeführt. Der gasförmige Austrag aus dem zweiten Reaktor R2 wurde aus dem System geführt, um inerte Komponenten aus dem Kreislauf zu entfernen.

Eine Bestimmung der Katalysatorkonzentration (bezogen auf Rhodium und Triphenylphosphin) in den Reaktoren ergab für den Reaktor R1 10,9 Gew.-% und für den Reaktor R2 10,5 Gew.-%.

Eine Bestimmung der Aldehydkonzentration in den Reaktoren ergab für den Reaktor R1 36,5 Gew.-% und für den Reaktor R2 41,9 Gew.-%.

Die Propenverluste durch die Ausschleusung von inerten Komponenten betrug 14,8 g/h.

Die ausgeschleuste Hochsiedermenge betrug 9,2 g/h.

Die beiden Beispiele belegen, dass durch eine Prozeßführung in inverser Kaskade im Reaktor R1 bei gleicher Gesamtkatalysatormenge eine höhere Katalysatorkonzentration vorliegt, als bei einer herkömmlichen Kaskade. Somit findet im Reaktor R1 eine schnellere Umsetzung von Propen statt. Insgesamt ist der bei der Ausschleusung von Inerten auftretende Propenverlust bei der erfindungsgemäßen Reaktorordnung um 36% niedriger, als bei einer herkömmlichen Kaskadierung (Vergleichsbeispiel). Gleichzeitig wird bei der erfindungsgemäßen Reaktorordnung die Hochsiederbildung um 26% reduziert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators in einem Reaktionssystem, das zwei Reaktionsstufen R1 und R2 umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass man

– in die Reaktionsstufe R2 einen olefinhaltigen Zulauf, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und einen flüssigen Austrag aus der Stufe R1 einspeist und teilweise umsetzt,

– aus der Reaktionsstufe R2 einen flüssigen Austrag entnimmt und in einer Trennstufe in eine katalysatorhaltige Fraktion F1, eine produktthaltige Fraktion F2 und eine nichtumgesetzte Olefin enthaltende Fraktion F3 auf trennt,

– in die Reaktionsstufe R1 teilweise oder vollständig die Fraktion F3 und gegebenenfalls teilweise oder vollständig die Fraktion F1 sowie Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff einspeist und katalytisch umsetzt,

– aus der Reaktionsstufe R1 einen flüssigen Austrag entnimmt und in die Reaktionsstufe R2 einspeist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der Reaktionsstufe R2 zusätzlich einen olefinhaltigen gasförmigen Austrag entnimmt und diesen in die Reaktionsstufe R1 einspeist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der Reaktionsstufe R1 zusätzlich einen gasförmigen Austrag entnimmt, der nicht der Hydroformylierung zugängliche Komponenten umfasst.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der auf den Olefingehalt des olefinhaltigen Zulaufs bezogene Umsatz in der Reaktionsstufe R2 mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinhaltige Fraktion F3 höchstens 40 Gew.-%, bevorzugt höchstens 10 Gew.-% Hydroformylierungsprodukte enthält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in die Reaktionsstufe R1 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 100 Gew.-%, insbesondere 20 bis 99 Gew.-% der katalysatorhaltigen Fraktion F1 einspeist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fraktion F1 teilweise in die Reaktionsstufe R2 einspeist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der auf den Olefin-

gehalt bezogene Katalysatorgehalt in der Reaktionsstufe R1 das 1- bis 10fache des Gehalts in der Reaktionsstufe R2 beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsvolumen der Reaktionsstufe R1 höchstens 100%, bevorzugt höchstens 80%, des Reaktionsvolumens der Reaktionsstufe R2 beträgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man einen olefinhaltigen Zulauf mit einem Olefingehalt von mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, insbesondere mindestens 40 Gew.-%, einsetzt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

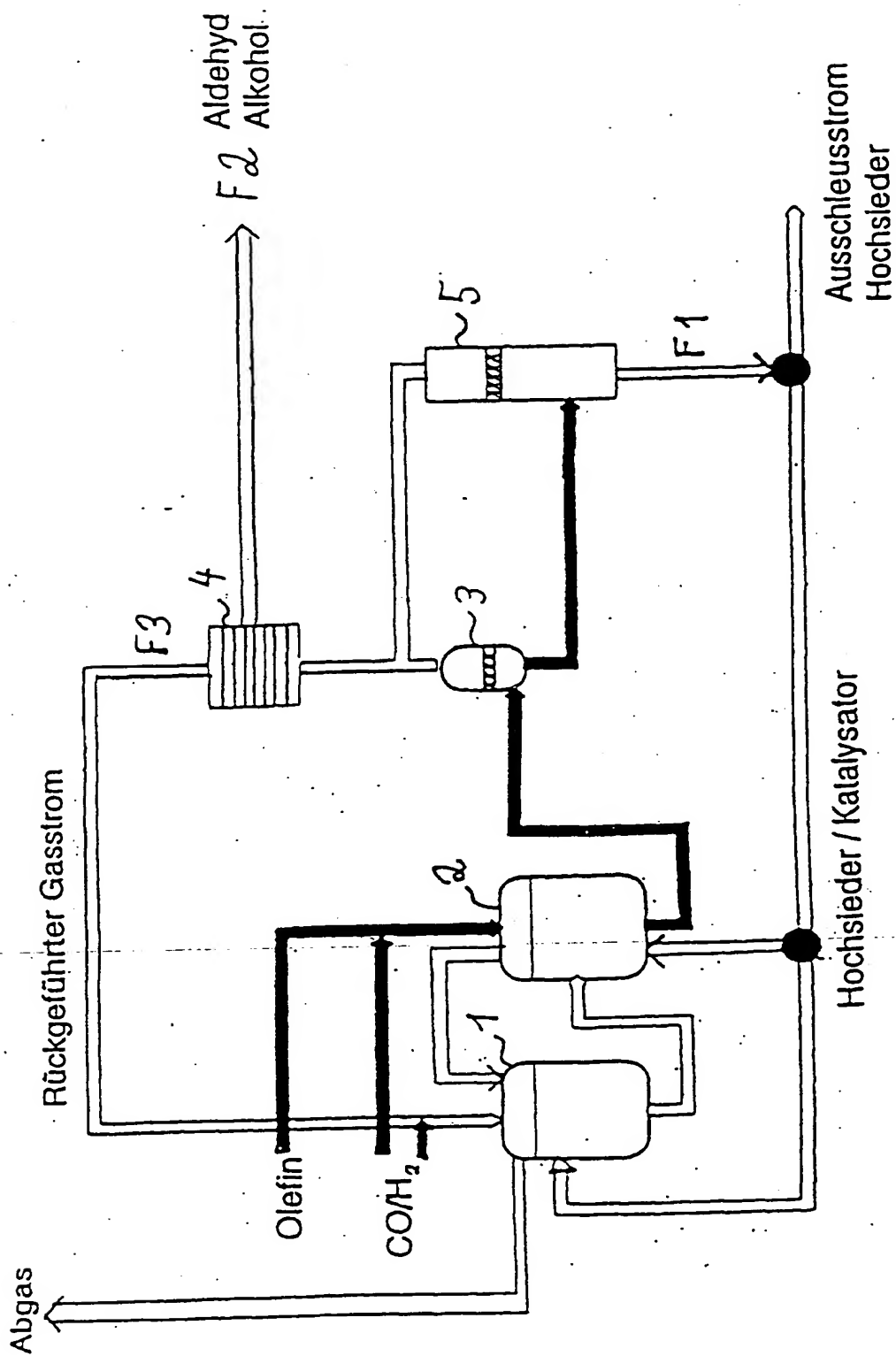


Fig. 1/1

BEST AVAILABLE COPY